

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01115455 A**

(43) Date of publication of application: **08.05.89**

(51) Int. Cl

B01J 23/89
B01D 53/36
B01J 37/02

(21) Application number: **62273277**

(22) Date of filing: **30.10.87**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP TOYOTA
MOTOR CORP NIPPON KINZOKU
CO LTD**

(72) Inventor: **WAKIYAMA HIROO
BABA TAKASHI
YAMANAKA MIKIO
OMURA KEIICHI
MATSUMOTO SHINICHI
TAKADA TOSHIHIRO
SUGIMOTO SHIGETOSHI
SHIBATA SHINJI
YASHIRO TOSHIYUKI
KASAHARA AKIHIKO**

**(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PURIFYING
EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve resistance to oxidation by forming both a wash coat layer and a catalytic layer on the surface of a metallic carrier wherein Ni plating and Al plating have been performed on the surface of a steel sheet consisting of specified composition and also prescribed cold-rolling has been performed.

CONSTITUTION: The surface of a steel sheet consisting of by weight ratio $\leq 0.1\%$ C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, 9W25% Cr, 0.01W6.0% Al and the balance Fe and impurities is

plated with Ni at $0.3W10.0g/m^2$ per single side. Then it is plated with prescribed amount of melted Al or its alloy and also the thickness of alloy of Al and iron which is formed on the surface of the steel sheet is controlled to $\leq 10\mu m$. The steel sheet after plating is rolled to $\leq 0.1mm$ by cold-rolling and thereafter working for enlarging the area brought into contact with gas is performed and both a wash coat layer consisting of refractory metallic oxide having high specific surface area and a catalytic layer are formed on the surface of a metallic carrier heat-treated under the nonoxidative atmosphere.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-115455

⑫ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月8日

B 01 J 23/89

B 01 D 53/36

B 01 J 37/02

1 0 4

3 0 1

A-8017-4G

A-8516-4D

H-8017-4G

審査請求 有

発明の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 排ガス浄化用触媒の製造法

⑮ 特 願 昭62-273277

⑯ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑰ 発 明 者 脇 山 裕 夫

福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第3技術研究所内

⑱ 発 明 者 馬 場 尚

福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第3技術研究所内

⑲ 発 明 者 山 中 幹 雄

神奈川県相模原市瀬野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社第2技術研究所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

㉒ 出 願 人 日本金属株式会社

東京都北区神谷3丁目6番18号

㉓ 代 理 人 弁理士 矢 葺 知之

外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量比で

C 0.1% 以下,

Si 2.0% 以下,

Mn 2.0% 以下,

Cr 9.0% ~ 25.0% ,

Al 0.01 ~ 6.0%

を含み残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを 0.3~10.0g/m² (片面当り) めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の溶融Al、または溶融Al合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAlと鉄の合金厚みを10μm以下に抑制し、めっき後の鋼板を冷間圧延により0.1mm 以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュ

コート層、及び触媒層を形成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。

$$\frac{T f (26 - a)}{2.43 (a + b - 26)} >$$

溶融めっき目付量 (μm: 片面)

$$> T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - Crb - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)} \quad \text{--- (1)}$$

T : めっき用鋼板の板厚 (μm)

t : 圧延予定の箔の板厚 (μm)

Crb : めっき用鋼板のCr含有量 (wt%)

a : めっき用鋼板のAl含有量 (wt%)

b : めっき浴中のAl含有量 (wt%)

f : めっき用鋼板の比重

G : めっき浴の比重

(2) 重量比で

C 0.1% 以下,

Si 2.0% 以下,

Mn 2.0% 以下,

Cr 9.0% ~ 25.0% ,

Al 0.01 ~ 6.0%

を含み、且つ

(A):合計で2.0%以下のTi,Zr,Nb,Hfの1種又は2種以上、

(B):合計で0.01%以下のMg,Ca,Baの1種又は2種以上、

(C):合計で0.5%以下のY、希土類元素の1種又は2種、

(D):合計で5%以下のMo,Wの1種又は2種、
 の(A),(B),(C),(D)の各群のいずれか1種又は2種以上を含み、残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを、0.3~10.0g/m²(片面当り)めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の熔融Al、または熔融Al合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAlと鉄の合金厚みを10μm以下に抑制し、めっき後の鋼板を冷間圧延により0.1mm以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物の

Al 0.01 ~ 6.0%

を含み残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを 0.3~10.0g/m²(片面当り)めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の熔融Al、または熔融Al合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAlと鉄の合金厚みを10μm以下に抑制し、めっき後の鋼板を冷間圧延により0.1mm以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理した後、酸化性雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層、及び触媒層を形成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。

$$\frac{Tf(28-a)}{2.43(a+b-28)} >$$

熔融めっき目付量(μm:片面)

$$> T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - \text{Cr}b - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)} \dots (1)$$

ウォッシュコート層、及び触媒層を形成したことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。

$$\frac{Tf(28-a)}{2.43(a+b-28)} >$$

熔融めっき目付量(μm:片面)

$$> T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - \text{Cr}b - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)} \dots (1)$$

T:めっき用鋼板の板厚(μm)

t:圧延予定の箔の板厚(μm)

Cr_b:めっき用鋼板のCr含有量(%)

a:鋼板のAl含有量(%)

b:めっき浴中のAl含有量(%)

f:めっき用鋼板の比重

G:めっき浴の比重

(3)重量比で

C 0.1%以下、

Si 2.0%以下、

Mn 2.0%以下、

Cr 9.0% ~ 25.0% .

T:めっき用鋼板の板厚(μm)

t:圧延予定の箔の板厚(μm)

Cr_b:めっき用鋼板のCr含有量(%)

a:めっき用鋼板のAl含有量(%)

b:めっき浴中のAl含有量(%)

f:めっき用鋼板の比重

G:めっき浴の比重

(4)重量比で

C 0.1%以下、

Si 2.0%以下、

Mn 2.0%以下、

Cr 9.0% ~ 25.0% .

Al 0.01 ~ 6.0%

を含み、且つ

(A):合計で2.0%以下のTi,Zr,Nb,Hfの1種又は2種以上、

(B):合計で0.01%以下のMg,Ca,Baの1種又は2種以上、

(C):合計で0.5%以下のY、希土類元素の1種又は2種、

(D):合計で5%以下のMo, Wの1種又は2種、
 の(A),(B),(C),(D)の各群のいずれか1種又は2種以上を含み、残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを0.3~10.0g/m²(片面当り)めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の溶融Al₂、または溶融Al₂合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAl₂と鉄の合金厚みを10μm以下に抑制し、めっき後の鋼板を冷間圧延により0.1mm以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理した後、酸化雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層、及び触媒層を形成したことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法。

$$\frac{T f (26 - a)}{2.43 (a + b - 26)} >$$

溶融めっき目付量(μm:片面)

なっている。耐熱性の点から触媒担体としてはセラミックが使用されたが、耐久性、排気ガスの通気性の悪さ等からメタル担体を用いた触媒が提唱された。メタル基体を特殊成分として、メタル表面にアルミナを生成させる方法として特公昭58-1971、表面にウイスキーを生成させる方法としては特開昭57-71898等があるが、前者は排ガスとの接触面積を最大にするための加工を行う際に加工性が悪く生産性も良くない、後者は耐熱性、特に900℃以上の高温になると酸化が激しく使用に耐えない、という問題がある。

また特公昭51-47157号の公報に記載の技術は鉄を基質とする基材にAl₂被覆して、熱処理により鉄・アルミニウムの化合物を基質とする粗面層を形成させて触媒の担持を容易ならしめたものである。しかしながら、このようにして作られた鉄・アルミニウムの化合物は固くて脆い性質のため、高温使用中にクラックが多発発生し、そこから酸素が侵入して基材を酸化するため、該化合物と基材との間に酸化層が生じて該化合物が剥離するな

$$> T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - \text{Cr}_b - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)} \quad (1)$$

T:めっき用鋼板の板厚(μm)

t:圧延予定の鋼の板厚(μm)

Cr_b:めっき用鋼板のCr含有量(wt%)

a:鋼板のAl₂含有量(wt%)

b:めっき浴中のAl₂含有量(wt%)

f:めっき用鋼板の比重

G:めっき浴の比重

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は排気ガス中に含まれる有害ガス成分を無害化するために使用する触媒の製造法に関するものである。

(従来の技術)

従来から自動車の排気ガスの有害成分を無害化するための触媒担体の製造法は数多く知られており、特に近年排気ガスの規制が厳しくなり、軽量で効率が高く、耐久性に優れた触媒担体が必要に

どの不都合が生じる。

また、鉄を主成分とする基板にAl₂、或はAl₂合金を被覆してメタル担体とする方法は従来から種々提案されている。例えば特開昭50-66492、特開昭54-97593等である。しかしこの様な方法において、先ず鋼の成分が明記されてなく、単に鉄にAl₂を被覆したのみでは、耐熱性はせいぜい600~700℃であり、自動車の排気ガスの温度900℃~1100℃には全く耐えられない。又、基板にSUS304を用いAl₂めっきを施す方法として特開昭58-55815があるが、Al₂のめっきが通常の方法では困難であること、なんらかの特殊処理が必要であること、又めっきが良好に行い得たとしてもこのステンレス成分では耐熱性は800℃までであること、等の問題点がある。

このほか特開昭52-85142号に開示されている技術は、ステンレス箔にAl₂めっきを施してメタル担体を作るものであるが、箔体にAl₂めっきを施すため、相対的にAl₂量が多くなり、放熱後に金属間化合物が生じて脆くなる欠点がある。

さらに鉄にクロム及び他の金属を配合した成分の鋼板をメタル担体の基板として用いる例として、特開昭53-122693にCr 3~40, Al 1~10%, Co 0~5%, Ni 0~72%の組成例が、特開昭52-126692にCr 0~20%, Al 0.5~12%, Y 0~3%の組成例が開示されている。これらの成分での問題は、高価な金属成分であるY、Co等の添加が必要であることと、高価な金属を添加しない成分でも、耐酸化性のすぐれた高Al成分のものでは硬質で圧延、加工等に耐えられないことである。

また、特開昭62-11547号公報には、Cr及び少量のAlを含有したフェライト合金のベースメタルに、純粋なAlをめっきした後に圧延した箔を用いた金属触媒が示されているが、これに述べられているめっき法で上記のようなベースメタルにAlめっきを施した場合は、不めっき部の発生は避け難く、担体として使用した場合は、局所的な酸化を生じることとなる。

メタル担体の最大の問題は如何にして排気抵抗を下げ且つ表面積を拡大し、触媒を如何に多く担

持させ触媒効果をあげるか、しかもその触媒と担体が高温、振動等に長期耐え触媒効果を如何に長く保持でざるかと言うことである。従来技術で充分な耐熱性を維持できるメタル担体の成分系は高Cr、高Alのものとなり、それらの材質は硬質で脆く割れ易いため、網、箔等へ加工し触媒効果を最大にすることは難しく、触媒としての実用化は困難であった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は従来のメタル担体が有する問題点を解決して、耐熱性と加工性が共にすぐれたメタル担体を製造し、その上に触媒を担持させることにより、効率的しかも安価な排ガス浄化用触媒を製造することが可能な方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は前記の目的を達成するために、CrとAlを基本とした特定の鋼成分を有する鋼板を基板として用い、極く薄いNiめっき後に溶融Al、又は溶融Al合金をめっきしてそれらのめっきを均一かつ

密着性の高いものとし、その際、鋼板中とめっき被膜中に含まれるAlの合計量を一定以上に維持すると共に、鋼板面に形成される合金層の厚みを抑制することにより、次いで行われる冷間圧延や、ハニカム加工を可能にし、その後に非酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、めっきしたAlを積極的に鋼板中に固溶させ、しかも、この際にAlとの金属間化合物を作らないようにAlめっきの目付量をコントロールすることを特徴とする。しかしてその要旨とするところは

(1) 重量比でC 0.1%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 9.0%~25.0%、Al 0.01~6.0%を含み残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを $0.3\sim 10.0\text{g}/\text{m}^2$ (片面当り)めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の溶融Al、または溶融Al合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAlと鉄の合金層厚みを $10\mu\text{m}$ 以下に抑制し、Alめっき後の鋼板を冷間圧延により 0.1mm 以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非

酸化性雰囲気中で加熱して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート膜及び触媒層を形成する排ガス浄化用触媒の製造法であり、

(2) 重量比でC 0.1%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 9.0%~25.0%、Al 0.01~6.0%を含み、且つ(A):合計で2.0%以下のTi、Zr、Nb、Hfの1種又は2種以上、(B):合計で0.01%以下のMg、Ca、Baの1種又は2種以上、(C):合計で0.5%以下のY、希土類元素の1種又は2種、(D):合計で5%以下のMo、Wの1種又は2種、の(A)、(B)、(C)、(D)の各群のいずれか1種又は2種以上を含み、残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面にNiを $0.3\sim 10.0\text{g}/\text{m}^2$ (片面当り)めっきし、次いで、下記の(1)式で規定する量の溶融Al、または溶融Al合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成されるAlと鉄の合金層の厚みを $10\mu\text{m}$ 以下に抑制し、Alめっき後の鋼板を冷間圧延により 0.1mm 以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非

酸化性雰囲気中で加熱処理したメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層、及び触媒層を形成する排ガス浄化用触媒の製造方法であり、更に

(3) 重量比で C 0.1% 以下、Si 2.0% 以下、Mn 2.0% 以下、Cr 9.0% ~ 25.0%、Al 0.01 ~ 6.0% を含み残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面に Ni を 0.3 ~ 10.0g/m² (片面当り) めっきし、次いで、下記の (1) 式で規定する量の溶融 Al、または溶融 Al 合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成される Al と鉄の合金層厚みを 10μm 以下に抑制し、Al めっき後の鋼板を冷間圧延により 0.1mm 以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱した後、酸化性雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層及び触媒層を形成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法であり、

(4) 重量比で C 0.1% 以下、Si 2.0% 以下、Mn

$$\frac{T f (26 - a)}{2.43 (a + b - 26)} >$$

$$T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - Crb - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)} \quad (1)$$

T : めっき用鋼板の板厚 (μm)

t : 圧延予定の箔の板厚 (μm)

Crb : めっき用鋼板の Cr 含有量 (wt%)

a : めっき用鋼板の Al 含有量 (wt%)

b : めっき浴中の Al 含有量 (wt%)

f : めっき用鋼板の比重

G : めっき浴の比重

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

自動車の排ガス浄化用の触媒担体は、長期にわたり高温の排ガスにさらされ、またこれらが数十ミクロンの厚さの金属箔で構成されるため、これらに長期にわたり充分な耐酸化性を付与する必要がある。一般に耐熱ステンレス鋼も数十ミクロンの箔になると、箔中に保有される Cr、Al の絶対量

2.0% 以下、Cr 9.0% ~ 25.0%、Al 0.01 ~ 6.0% を含み、且つ (A): 合計で 2.0% 以下の Ti, Zr, Nb, Hf の 1 種又は 2 種以上、(B): 合計で 0.01% 以下の Mg, Ca, Ba の 1 種又は 2 種以上、(C): 合計で 0.5% 以下の Y、希土類元素の 1 種又は 2 種、(D): 合計で 5% 以下の Mo, W の 1 種又は 2 種、の (A)、(B)、(C)、(D) の各群のいずれか 1 種又は 2 種以上を含み、残部が鉄、および不可避免的不純物よりなる鋼板表面に Ni を 0.3 ~ 10.0g/m² (片面当り) めっきし、次いで、下記の (1) 式で規定する量の溶融 Al、または溶融 Al 合金めっきを施すとともに、めっき時に鋼板面に形成される Al と鉄の合金層の厚みを 10 μm 以下に抑制し、Al めっき後の鋼板を冷間圧延により 0.1mm 以下に圧延した後、ガスとの接触面積を大きくするための加工を行い、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理した後、酸化性雰囲気中で加熱処理して得たメタル担体の表面に高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層、及び触媒層を形成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造法である。

が少なくなるため耐酸化性が劣化するので、メタル担体用の箔には通常より多くの Cr、Al を添加しておく必要がある。

本発明者らは Cr と Al 量を種々変化させたステンレス鋼を小規模溶解し、50μm 厚の箔に圧延したうえこの箔を自動車排ガス中において耐酸化性の評価を試みた。第 1 図はそれらの Cr、Al 量と 1200℃ の排気ガス中での耐酸化性を示す図で、黒丸は 1200℃ の排気ガス中で 70 時間以内に異常酸化を生じた箔の成分を示し、白丸は 70 時間後も健全酸化状態であった箔の成分を示す。この排ガス中 1200℃ × 70 時間という試験は促進試験であるが、本発明者らはいくつかの成分系の 50μm の箔でメタル担体を試作し、最長 1000 時間にわたる各種のエンジンベンチテストに供したところ、排ガス中 1200℃ × 70 時間の耐酸化性試験に耐えた成分系のものではどのベンチテストにも合格したが、前記の促進試験に耐えなかったものは少なくともひとつ以上のベンチテストにて耐酸化性不足によるトラブルを生じたことを確認している。したがって、この

焼ガス中1200℃×70時間の促進試験は、これらの箱がメタル担体としての実使用に耐え得るかどうかを正當に評価するものである。

第1図の評価結果は50μmの箱に対するものであるが、前記の如く箱の耐酸化性は箱中に保持されるCr、Alの絶対量に依存する。したがって40μmの箱に50μmの箱と同等の耐酸化性を付与するためには20%増しのCr、Al濃度が必要である。すなわちメタル担体用箱として必要なCr、Al含有量(wt%)は箱の板厚をもμmとして第1図と板厚の効果を考慮して

$$(2Al + Cr) \frac{t}{50} > 32 \quad \text{--- (A)}$$

を満足する必要がある。

しかしながら20~80μmの箱で上式(A)を満足するためには、かなりの高Cr-高Alの合金箱としなければならず、このような合金箱は小規模での溶解~圧延はかろうじて可能なるも、大量生産を目的とする大規模溶解~圧延はほとんど不可能である。本発明者らはメタル担体用として十分な耐酸化性を長期にわたり維持するに十分なCr-Alを有

ナ、ジルコニア、チタニア等の高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層ならびに触媒層の担持性を良好にする。

鋼板中のAl量およびCr量とめっき被膜層中のAl量の合計量をコントロールして、加工性と耐熱性を維持するために必要なAl、又はAl合金めっきの目付量を前式(A)と前述した知見を基に計算すると、

$$\frac{T f (2b - a)}{2.43 (a + b - 2b)} >$$

溶解めっき目付量(μm: 片面)

$$> T \times \frac{f \left(\frac{1780}{t} - Crb - 2a \right)}{G \left(4b - \frac{3560}{t} \right)}$$

T: 鋼板の板厚(μm)

t: 圧延後の箱の板厚(μm)

Crb: 鋼板のCr含有量(wt%)

a: 鋼板のAl含有量(wt%)

b: めっき浴中のAl含有量(wt%)

f: めっき用鋼板の比重

する箱を得る方法として、大規模溶解~圧延が可能な程度のCr-Al量(Cr≧9%)を含有するめっき用鋼板(以後単に鋼板と呼ぶ)にあらかじめNiを0.3~10.0 g/m²(片面当り)めっきし、このうえにAlめっきを行ってから箱に圧延すると、Alめっき層の密着性が良好で、圧延中のAl層の剥離もなく、圧延後のAlめっき層と鋼板との厚み比は圧延前とほとんど変らない箱が得られることを知見した。またこの箱を非酸化性雰囲気中で加熱すると、めっきしたAlは普通鋼にAlめっきした場合に生じる鉄・アルミニウムの金属間化合物を作らずに鋼板内部へ拡散して固溶することを知見した。

すなわち、9%以上のCrを含有するフェライト系ステンレス鋼では、Fe₃Al型の金属間化合物が存在し得ずめっきしたAlがほぼ全量母材中に固溶するので、普通鋼で生じる金属間化合物を作って剥離する現象がなく、有効にAlが耐酸化性の維持に働くうえ、通常のAlめっき材の加熱処理後にみられる凹凸の深い表面(以下粗面層と呼ぶ)が得られるので、触媒の直接担体である活性アルミ

G: めっき浴の比重

の関係が得られる。一方、Alめっきの目付量が過多で拡散処理後にAlの含有量が26%を超えると、FeAl型の金属間化合物が生じて材質を著しく劣化させるため、拡散後のAl含有量が26%以下になるように目付量をコントロールする必要から左辺の式が得られる。上式で右辺が5μm以下になるときは最低5μmの厚さのAlめっきを行うものとする。またこのにおいて非酸化性雰囲気とは、真空中またはArなどの不活性ガス、H₂、H₂-H₂系ガスなどが適当である。

本発明ではメタル担体用箱を製造するためにめっきを施す鋼板としてCrとAlを基本とした特定成分の鋼板を用いるが、ここで鋼板の成分を限定した理由を説明する。

Cは不可避免的に混入し鋼板の靱性、延性、耐酸化性に悪影響するので低い方が望ましいが、本発明に於いては0.1%以下であれば実害が許容できるので、上限を0.1%とした。

Siも不可避免的に混入し、鋼板の靱性、延性を低

下させ、一般には耐酸化性を向上させるが、本発明のように Al_2O_3 で耐酸化性を保持するものではSiが高いと Al_2O_3 皮膜の密着性を悪くするのでSiは低いほうが望ましい。しかしながら本発明においては2%以下であれば実害も少ないのでその上限を2%とした。

Mnも不可避免的に混入し、これが2%を超えて含有すると鋼板の耐酸化性が劣化するのでその上限を2%とした。しかしながらMnは一方において鋼板のめっき性を改善するのでその最も望ましい範囲は0.5~1.0%である。

Crは本発明において Al めっき後の熱処理によって、めっきした Al をFeと Fe_3Al 型金属間化合物を作ることなく積極的に鋼板中に固溶させ、且つ Al_2O_3 皮膜を安定にして耐酸化性を向上させるために添加するが、9%未満ではその効果不十分で、また25%を超えると鋼板が脆くなり冷延や加工に耐えなくなるので、その範囲を9~25%とした。

Al は製鋼時に鋼板の酸素レベルを下げるため、脱炭反応を促進して鋼板の純度を高め、靱・延性

その合計での上限を0.01%とした。

Y、希土類元素も上記のMg, Ca, Baと同様な効果があり、特にSを粒内で固定して耐酸化性に有害なSの効果を消滅させ、Crや Al の拡散を促進させるため皮膜の密着性を改善する等、耐酸化性の改善効果が著しい。但し合計で0.5%を超えるこれらの金属間化合物の析出が増加して鋼板の脆化が激しくなるため、これらの合計での上限を0.5%とした。

Mo, Wはいずれも鋼板の高温、強度の改善に効果がある。しかしながら合計で5%を超えて添加してもその効果があまり増すことなく種々の析出相を増やして脆化をきたすためそれらの合計での上限を5%とした。

このようなめっき用鋼板を用いて Al 、又は Al 合金めっきを行うが、そのメッキ方法としては溶融法であればいずれの方法を採用しても良い。できれば大量生産に適した無酸化する(NOF)加熱→還元炉加熱→浸漬(Al 溶融浴)によるゼンジャー法が好ましい。溶融めっきは Al が非常に酸化し易い金

を改善するので鋼板に少くとも0.01%以上残留するように添加する。また特に本発明においては鋼板中の Al はめっきされる Al の鋼板内部への拡散を促進する。このためには0.5%以上の添加が望ましい。さりながら5%を超えて添加すると、鋼板が脆化して冷延や加工に耐えなくなるのでその上限を5%とした。尚、溶融 Al めっきに伴う微小な不めっき部の耐酸化性を或る程度確保するために、母材中の Al 量は3.5%以上とすることが望ましい。

Ti, Zr, Nb, Hfは鋼中のC, Nを粒内で固定して実質的にマトリックスを高純化するため加工性を改善し、また Al_2O_3 皮膜を安定化して耐酸化性を向上させる。しかしながら合計で2%を超えると鋼板中に金属間化合物の析出が増えて鋼板を脆くするためそれらの合計での上限を2%とした。

Mg, Ca, Baは強脱酸材で、製鋼中の酸素レベルを下げ、また脱炭反応にも直接関与して高純化するため、鋼板の靱・延性を改善するほか、耐酸化性の向上にも寄与する。しかしながら合計で0.01%を超えると鋼板の靱性をかえって悪くするため、

風であるため、通常の方法ではめっきが非常に困難である。それは鋼板に Al が添加されているために、非常に酸化され易く通常のめっきではこの酸化物を還元できないからである。本発明はめっき前の処理として、Niをめっきするものである。

Ni量と Al めっき性の関係は第2図に示す様に、最低0.3 g/m²以上が必要で、10g/m²を超えても効果があまり変わらず、コスト高になるので10g/m²以下が好ましい。 Al 含有鋼板の表面は非常に酸化し易く、無酸化する炉で加熱中に表面が酸化された場合には、還元炉ではその酸化皮膜を還元することが非常に困難であるため、Niめっきを事前に施さない通常の溶融めっき法では不メッキ部を生じることになる。このような不めっき部の発生を防止するために、溶融 Al メッキに先立ってNiをめっきするものである。Niは容易に還元されるために Al を完全に鋼板の上に被覆する事が出来るうえ、後の非酸化性雰囲気中での加熱処理においては、 Al とめっき鋼板との相互拡散を促進し、最終的には鋼板中に固溶する。この際延性に有害となるNi・

Al金属同化合物は、Ni量が固溶限以下であるため析出しない。

一方、めっきに際してはAlと鉄との合金量を一定以下におさえる事が次の圧延工程、メタル担体としての加工でのめっき剥離防止のために必ず必要である。フラックスを用いる溶融Alめっき法においても同様にNiをめっきしなくては完全な被覆は得られない。完全に被覆されないとメタル担体として使用時に酸化が進行し、ガスの流通が不良となり本来の機能を発揮しなくなる。特にメタル担体としてハニカム構造の最終製品となった段階でこの様な不めっき部は致命傷となる。すなわち、このような不めっき部が存在すると、この不めっき部の酸化が進行しその部分のガスの流れが乱流となり、酸化が益々増長し穴が閉塞する状態になる。従って不めっき部は完全に除去しなくてはならない。

この様にして得られた溶融Alめっき鋼板は、圧延によって箔にするが、その際のめっき層の剥離を防止するためにAl-Feの合金層の成長を抑える

組成を採用するが、純Alの他にAl合金を用いる。合金組成としてはAlに前記の合金層の成長を抑制する金属を添加した合金、あるいはAlにNiを単独、若しくは合金層の成長を抑制する金属と同時に配合した合金を用いることもできる。

この様にして製造されたAl、又はAl合金めっき鋼板は次に箔にするため圧延する。この圧延は通常の方法によって行なえば良い。めっき被覆が均一でないと、圧延工程で板の圧延ができない。めっき被覆が均一でない場合は圧延に入る前に軽くめっき層を均一化する圧延を行う必要がある。めっき用鋼板は通常0.2～0.7mmのを採用し、100μm以下、好ましくは20～80μmの箔に圧延される。箔は第4図に示す様なガスとの接触面積を増すのに好適な、例えば波板状など種々の形状を持った構造に加工し、触媒担体として最大の効果を発揮する様なものとする。これを渦巻状に巻き、第5図に示すような例えばハニカム構造を有する、メタル担体を形成する。

次にこのメタル担体を真空、アルゴン、ヘリウ

必要がある。第3図にこの合金層厚みと箔への圧延時のめっき剥離との関係を示す。合金層の厚みを片面で10μm以下に抑えないとめっき層が剥離し、目的とする完全にAl又はAl合金で被覆された箔が得られない。通常、純Al浴で溶融浸漬めっきを行うと非常に厚い合金層が成長し、たとえば前述のNDF-RFによるめっき方式でも、めっき時間10秒で合金層は20μm以上となる。

従って、めっき浴温度と浸漬時間を適正にコントロールして合金層の生成を抑制することが必要である。この合金層の成長抑制のためにAl浴へSiを10%程度添加することによって、これを7μm片面以下に抑制することがさらに容易になる。このSiの添加量は少ない方がよいが、合金層の成長を抑制するための最小量を添加する必要がある。通常7%～15%の添加が望ましい。Siの他にめっき浴にCu、またはBe等の添加によっても合金層の成長を抑制できる。しかしSiの方が顕著な効果が得られる。

本発明ではめっき被覆としてAlをベースとする

ムあるいは水素、水素-窒素系ガスなどの非酸化性雰囲気中で500℃～1300℃の温度で加熱処理すると、前にも述べたように、めっきされたAlは鋼板中にほとんど拡散してFe-Cr-Alの固溶体を作り、鉄・アルミニウムの金属同化合物は残存しない。しかも、この処理において、表面に粗面層が得られ、その後被覆し、触媒の直接担体となる活性アルミナ等の高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層の担持性が極めて良好となる。この際、酸化性の雰囲気中で拡散処理を行なうと、Alの一部が酸化され、箔中へ拡散するAl量が減少するほか、箔端部に異常酸化を生じることもある等の不都合が生じる。

なお、この拡散のための加熱処理はハニカムを固定するためのろう付け処理を兼ねて行うことも可能である。Alの拡散のみを目的とした加熱処理時間は温度との関係で決まるが、表面にAlが残らない状態まで加熱する必要がある。従ってAlの付着、鋼板の成分、箔への圧延量によって加熱時間は変えなくてはならない。

このように非酸化性雰囲気中で加熱することにより、めっき層のA2は鋼板中に拡散処理され、メタル担体の箔表面には粗面層が生じる。このメタル担体には通常の方法によって、活性アルミナのような高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層を形成させ、さらにこのウォッシュコート層に触媒層を形成させることによって、高温耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を得ることができる。

上述の方法においては、非酸化性雰囲気中で加熱処理により生ずるメタル担体の箔表面の粗面層により、ウォッシュコート層および触媒層はメタル担体を構成する箔に十分担持されるものであるが、本発明のもう一つの方法は前述の加熱処理の後に、大気中などの酸化性雰囲気中で850°~1000℃で3~10時間加熱処理を行なうものである。酸化性雰囲気中で加熱処理により担体の箔表面には、ウィスカー状ないし鱗片状のアルミナが生じるため、ウォッシュコート層および触媒層の箔への担持性は一層向上する。

連続鋳造法によって製造したC: 0.004%, Si: 0.23%, Mn: 0.33%, Cr: 15.0%, Ti: 0.15%, Al: 4.5%その他不可避的不純物を含む成分の鋼を、熱間圧延・冷間圧延によって0.4mmの板厚の帯鋼を製造し、これを脱脂・酸洗後、Niめっきを2g/m²片面当り行い、ゼンジマー方式によってAl-10%Si 溶融めっき浴を用いてAlを45μm片面当りめっきした。この際の合金層の厚さは4μmであった。その後冷間圧延で50μmまで圧延し箔とした。これを第4図(4)に示す様なハニカム構造に加工し、ろう接し、その後非酸化性雰囲気中で900℃で30分加熱処理した。

この様にして得られたメタル担体の上に白金触媒を含浸させたγ-A₂O₃粉を担持させたものを自動車の排ガステストに用いたが、800℃~1000℃、1000時間のテストでも異常酸化などのトラブルはなかった。

実施例 2

連続鋳造法によってC: 0.008%, Cr: 17.0%, Si: 0.21%, Mn: 0.35%, Ti: 0.15%, Al: 4.0%

こうして得られたメタル担体には、前述の方法と同様に活性アルミナのような高比表面積を有する耐火性金属酸化物のウォッシュコート層を形成し、さらに触媒層を形成させることによって高温耐久性の優れた排ガス浄化用触媒を得ることができる。

また、ハニカム同志およびハニカムと外筒を接合する場合には、一般にろう接性の良好なNiろうが用いられるが、NiとAlの親和力が極めて大きいため、ろう接部においては、ろう部に箔からのAlが拡散して移動するため、箔自体のAl量が低下して耐酸化性が劣化し、使用中に箔体が異常酸化することがある。本発明の方法によるハニカムにおいては箔体に十分な量のAlが富化されているため、ろう付け部においても異常酸化することはない。

(実施例)

以下の実施例により本発明の方法の具体例を述べる。

実施例 1

その他不可避的不純物を含む成分の鋼を製造し、熱間圧延、冷間圧延によって0.3mmの板厚の帯鋼を製造し、これを脱脂、酸洗後、Niめっきを1g/m²片面当り行い、ゼンジマー方式でAl-7%Si溶融めっき浴を用いてAlを30μm片面当りめっきした。合金層の厚みは5μmであった。その後冷間圧延によって45μmまで圧延し箔とした。これをハニカム構造に加工し、ろう接し、その後非酸化性雰囲気中で850℃で20分間加熱処理した。これを担体としてその上に白金触媒を含浸させたγ-A₂O₃粉のウォッシュコート層を形成させたものは、1200℃の排気ガス中で100時間のテストでも全く異常なかった。

実施例 3

連続鋳造法によってC: 0.006%, Si: 0.24%, Mn: 0.41%, Cr: 17.0%, Al: 4.0%その他不可避的不純物を含む成分の鋼を製造し、熱間圧延、冷間圧延によって0.3mmの板厚の帯鋼を製造し、これを脱脂、酸洗後、Niめっきを1g/m²片面当り行い、ゼンジマー方式によってAl-7%Si溶融めっ

さ浴を用いてAlを30 μ m片面当りめっきした。合金層の厚みは5 μ mであった。その後冷間圧延によって45 μ mまで圧延し箔とした。これをハニカム構造に加工し、ろう接し、その後非酸化性雰囲気中で850℃で20分間加熱処理した。これを更に大気中で900℃で5時間加熱処理し担体表面にアルミナ被膜層を形成させた。

このようにして得たメタル担体に活性アルミナ粉末、水、硝酸アルミニウムを混合し、良く攪拌した粘度300cpsのスラリーを、担体上部から投入し、圧縮空気で吹き払った後、200℃×3h乾燥、700℃×2hで焼成して平均50 μ mのウォッシュコート層を形成した。次にジニトロジアンミン白金溶液に浸漬して白金触媒を担持させた。これを自動車排気ガス浄化テストに用いたが、1000時間のテストでも異常酸化等の問題は生じなかった。

実施例4

実施例1と同じ方法で得られたメタル担体を用いて、これに活性アルミナ粉末、水、硝酸アルミ

不純物を含有する鉄からなる合金を冷間圧延して得られた50 μ mのフォイルを、第4図に示すように排ガスとの接触面積が増すように加工して、これを第5図のように巻いてメタル担体としたのち、大気中で900℃以上で加熱処理した。このメタル担体に水性アルミナゲル（アルミナ-水和物）を塗布したのち、 γ -アルミナ粉末を懸濁させた水性アルミナゲルを塗布することによって、ウォッシュコート層を設けた。これに実施例4、5と同様の方法で、このウォッシュコート層に触媒物質を担持させ比較例1、2とした。

実施例4、5および比較例1、2の触媒について次の様な方法で比較試験を行った。排気量3Lのエンジン排気系に ϕ 80mm、長さ100mmの実施例、比較例の触媒を取りつけ、触媒床温度950℃で5分間、150℃で5分間なるサイクルで300時間耐久試験を実施した。耐久試験後同エンジンを2000rpm、-300mmHgの条件で回転し、浄化性能を測定した。さらに目視、顕微鏡観察でウォッシュコート層の剥離を評価した。（10ヶ所サンプリン

ニウムを混合、よく攪拌した粘度300cpsのスラリーを、担体上部から投入し、圧縮空気で吹き払った後200℃×3h乾燥、700℃×2h焼成して平均厚さ50 μ mのウォッシュコート層を形成した。次にジニトロジアンミン白金水溶液、塩化ロジウム水溶液に順次浸漬し担持した。Pt、Rhがそれぞれ1.5g/L、0.3g/L担持された触媒を得た。

実施例5

実施例2と同じ方法で得られたメタル担体を用いて実施例3と同様の方法でウォッシュコート層を形成し、次いで硝酸セリウム、硝酸ランタン混合水溶液に浸漬後、200℃×3h乾燥、500℃×2h焼成して、ウォッシュコート層に(Ce・La)O₂なる複合酸化物層を形成した。次に硝酸パラジウム、ジニトロジアンミン白金、硝酸ロジウム混合液に浸漬担持し、Pd、Pt、Rhをそれぞれ1g/L、0.5g/L、0.3g/L担持した触媒を得た。

比較例

比較例としては次の様な方法で触媒を製造した。即ち、Cr:15%、Al:4%、残部が不可避的

グし、ウォッシュコート厚さ測定から剥離率を求めた。）第1表にその結果を示す。比較材に比べて、本発明の方法によるものは、触媒の剥離率も小さく、耐久性が向上していることが明らかである。

第1表

| | 浄化率(%) | | | 触媒の剥離率(%) |
|------|--------|----|-----|-----------|
| | HC | CO | NOx | |
| 実施例4 | 86 | 82 | 91 | 2 |
| "5 | 84 | 81 | 88 | 3 |
| 比較例1 | 79 | 75 | 78 | 16 |
| "2 | 75 | 72 | 76 | 18 |

(発明の効果)

本発明の方法による排ガス浄化用触媒は、その基体の箔がAlを高度に含有しているため、耐酸化性に優れている。Al高含有の箔を製造するために、基体の鋼板は比較的低めのAl含有量としているため、その後の圧延、加工が容易に行われ、しかもAlめっきによって全体的に担体のAl含有量を高くできると共に、Alめっきの基体鋼板への付着

も良好であり、不めっき部分はなく、前記したような耐酸化性が優れたものとなる。また、非酸化性雰囲気中での加熱処理により生じた箔表面の凹凸（粗面層）あるいは、さらに酸化性雰囲気中での加熱処理により表面に形成されたアルミナ層の凹凸の効果も加えることによって、ウォッシュコート層および触媒層の担持性は極めて優れたものとなる。このように本発明の方法により、耐酸化性、耐剥離性が良好な高温での耐久性にすぐれた排ガス浄化用触媒を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は鋼板中のCr、及びAl含有量と耐酸化性の関係を示す図、第2図はNiのプレめっき量と、その表面に溶融Alめっきを行った後のめっきの均一性の関係を示す図、第3図は鋼板に溶融Alめっきを行った際に鋼板面に形成されたFe-Al合金層の厚みと冷間圧延後のめっき被膜の剥離の状況の関係を示す図、第4図(1)(a)及び(1)(b)は冷間圧延で製造しためっき鋼板の加工例を示す図、第5図は加工箱を渦巻き状に巻いて製造したメタル担

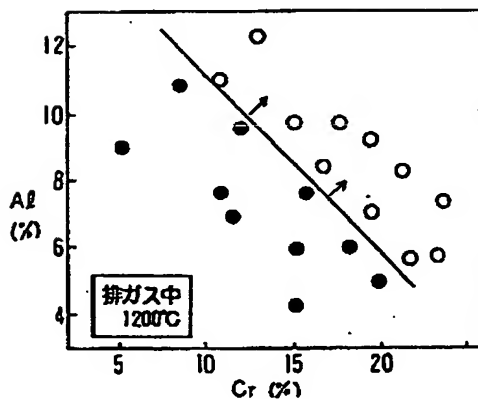
体を示す図である。

特許出願人代理人

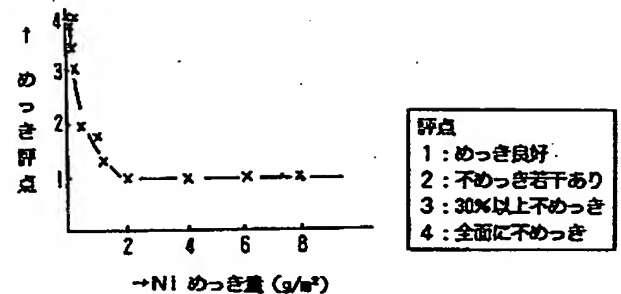
弁理士 矢 野 知 之

(ほか1名)

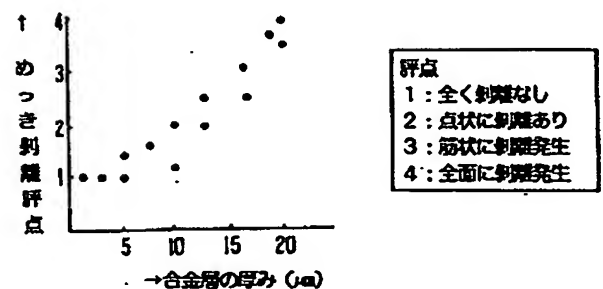
第 1 図



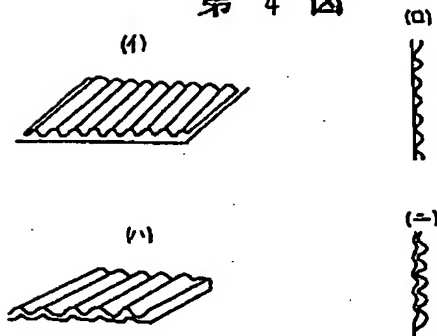
第 2 図



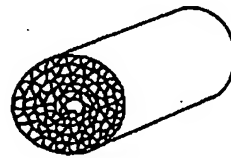
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第1頁の続き

| | | | |
|--------|-----|-------|---|
| ⑦発 明 者 | 大 村 | 主 一 | 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社 第2技術研究所内 |
| ⑧発 明 者 | 松 本 | 伸 一 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑨発 明 者 | 高 田 | 登 志 広 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑩発 明 者 | 杉 本 | 繁 利 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑪発 明 者 | 柴 田 | 新 次 | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| ⑫発 明 者 | 八 代 | 利 之 | 東京都板橋区舟渡4丁目10-1 株式会社日金総研内 |
| ⑬発 明 者 | 笠 原 | 昭 彦 | 東京都板橋区舟渡4丁目10-1 株式会社日金総研内 |

特開平1-115455 (13)

手続補正書 (自発)

昭和63年7月22日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第273277号

2. 発明の名称

排ガス浄化用触媒の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

(ほか2名)

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂6丁目4番21号704

TEL (584) 7022

氏名 (5842) 弁理士 矢 基 知 之

(ほか1名)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第26頁9行目の「……が好ましい。」の次に、以下の文章を挿入する。

「Ni目付量が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の場合は、若干の不めっきが発生する。しかし、引き続きA2めっき層拡散工程で、箔の成分としては均一になるため、実用上問題ない。」



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.